

**METHODS FOR THE PREPARATION OR PURIFICATION OF BIS- beta -
HYDROXYETHYL TEREPHTHALATE**






Patent number: WO0110812
Publication date: 2001-02-15
Inventor: INADA SHUJI (JP); SATO KIKUCHI (JP)
Applicant: AIES CO LTD (JP); INADA SHUJI (JP); SATO KIKUCHI (JP)
Classification:
- international: C07C67/54; C07C67/333; C07C69/82
- european: C07C67/54; C07C67/56
Application number: WO1999JP07284 19991224
Priority number(s): JP19990220804 19990804; JP19990222663 19990805;
JP19990222664 19990805; JP19990226033 19990810

Also published as:

 EP1120394 (A1)
 WO0110812 (A)
 US6630601 (B1)
 CA2318761 (A1)
 EP1120394 (B1)

more >>

Cited documents:

 US3884850
 US4078143
 GB1213881
 JP49015255B1
 JP49036646

more >>

Report a data error h**Abstract of WO0110812**

A method which comprises heating an aromatic polyester together with bis- beta -hydroxyethyl terephthalate and/or low condensates thereof to conduct predecomposition, and reacting the predecomposition mixture with ethylene glycol to convert the terephthalic acid components contained in the mixture into bis- beta -hydroxyethyl terephthalate and/or low condensates thereof; a method which comprises bringing the solution composition obtained by the above process into contact with a cation exchanger and/or an anion exchanger to thereby obtain bis- beta -hydroxyethyl terephthalate lowered in ion content; and a method which comprises subjecting a bis- beta -hydroxyethyl terephthalate containin mixture lowered in ion content to preliminary evaporation or distillation to thereby distill away low-boiling compounds, and subjecting the resulting mixture to evaporation or distillation <i>in vacuo</i> to thereby obtain pure bis- beta -hydroxyethyl terephthalate having a total content of cations and anions of 15 ppm below.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2001 年 2 月 15 日 (15.02.2001)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 01/10812 A1

(51) 国際特許分類: C07C 67/54, 67/333, 69/82

(21) 国際出願番号: PCT/JP99/07284

(22) 国際出願日: 1999 年 12 月 24 日 (24.12.1999)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願平11/220804 1999 年 8 月 4 日 (04.08.1999) JP
特願平11/222663 1999 年 8 月 5 日 (05.08.1999) JP
特願平11/222664 1999 年 8 月 5 日 (05.08.1999) JP
特願平11/226033 1999 年 8 月 10 日 (10.08.1999) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 株式会社 アイエス (AIES CO., LTD.) [JP/JP]; 〒532-0004 大阪府大阪市淀川区西宮原3丁目3番14号 Osaka (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてののみ): 稲田修司 (INADA,

Shuji) [JP/JP]; 〒565-0873 大阪府吹田市藤白台4丁目6番6号 Osaka (JP). 佐藤菊智 (SATO, Kikuchi) [JP/JP]; 〒720-2411 広島県福山市加茂町中野3丁目68番地 Hiroshima (JP).

(74) 代理人: 弁理士 大島正孝 (OHSHIMA, Masataka); 〒160-0004 東京都新宿区四谷四丁目3番地 福屋ビル 大島特許事務所 Tokyo (JP).

(81) 指定国 (国内): AU, CA, CN, ID, KR, US.

(84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).

添付公開書類:
— 国際調査報告書

2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: METHODS FOR THE PREPARATION OR PURIFICATION OF BIS- β -HYDROXYETHYL TEREPHTHALATE

(54) 発明の名称: ビス- β -ヒドロキシエチルテレフタレート の製造法および精製法

(57) Abstract: A method which comprises heating an aromatic polyester together with bis- β -hydroxyethyl terephthalate and/or low condensates thereof to conduct predecomposition, and reacting the predecomposition mixture with ethylene glycol to convert the terephthalic acid components contained in the mixture into bis- β -hydroxyethyl terephthalate and/or low condensates thereof; a method which comprises bringing the solution composition obtained by the above process into contact with a cation exchanger and/or an anion exchanger to thereby obtain bis- β -hydroxyethyl terephthalate lowered in ion content; and a method which comprises subjecting a bis- β -hydroxyethyl terephthalate containing mixture lowered in ion content to preliminary evaporation or distillation to thereby distill away low-boiling compounds, and subjecting the resulting mixture to evaporation or distillation *in vacuo* to thereby obtain pure bis- β -hydroxyethyl terephthalate having a total content of cations and anions of 15 ppm or below.

[続葉有]

WO 01/10812 A1



(57) 要約:

この発明は、(1) 芳香族ポリエステルを、ビス-β-ヒドロキシエチルテレフタレートおよび／またはその低縮合物と加熱して予備分解し、ついでエチレングリコールと反応させて予備分解物のテレフタル酸成分をビス-β-ヒドロキシエチルテレフタレートおよび／またはその低縮合物に変換せしめる方法、(2) 前記方法により得られる溶液組成物を、カチオン交換体および／またはアニオン交換体と接触せしめてイオン含有量の少ないビス-β-ヒドロキシエチルテレフタレートを製造する方法、及び(3) イオン含有量の少ないビス-β-ヒドロキシエチルテレフタレート含有混合物を、初期蒸発または蒸留に付して低沸点の化合物を留去せしめ、次いで減圧下に蒸発または蒸留に付すことにより、カチオンおよびアニオンの合計含有量が15 ppm以下である精製ビス-β-ヒドロキシエチルテレフタレートを得る方法、に関する。

明 細 書

ビス-β-ヒドロキシエチルテレフタレート製造法および精製法

5 技術分野

本発明は、芳香族ポリエステルからビス-β-ヒドロキシエチルテレフタレートおよび／またはその低縮合物を製造する方法並びにビス-β-ヒドロキシエチルテレフタレートまたはその低縮合物の精製法に関する。さらに詳しくは、回収芳香族ポリエステルからさえも効率的にビス-β-ヒドロキシエチルテレフタレートおよび／またはその低縮合物を製造することができる方法並びにそのようにして得られたビス-β-ヒドロキシエチルテレフタレートおよび／またはその低縮合物を高純度に精製し得る方法に関する。

背景技術

15 芳香族ポリエステルの特長のひとつは、繊維、フィルム、樹脂など広汎な各種成形品分野に適合するすぐれた性能を有することである。また、該ポリエステルの有する特長の他のひとつは、解重合により原料段階に回帰させることが比較的容易に行えることである。

芳香族ポリエステル、ことにポリエチレンテレフタレートを中心とするテレフタレート系ポリエステルは、上述のごとく、各種成形品分野に広く用いられている。その製造方法としては、テレフタル酸とエチレングリコールとの直接エステル化反応あるいはテレフタル酸の低級アルキルエステルことにジメチルテレフタレートとエチレングリコールとのエステル交換反応を経由することにより、ビス-β-ヒドロキシエチルテレフタレートを含む中間状態を形成したのち、通常はそれをそのまま高温、高真空下で行われる縮合重合工程に供する方法が、現在、主として実用に供されている。該芳香族ポリエステルは、解重合によりその原料段階に回帰させ、再度縮合重合させてポリエステルとすることができるので、回収して再利用が可能であり、省資源の見地からもすぐれた材料といえる。

テレフタレート系ポリエステルを解重合させるには、従来、基本的に該ポリエステルと過剰量のエチレングリコールを主たる構成成分とする反応系中において解重合反応を行わせるのが通常であった。かかる反応をスムーズに遂行するには、該ポリエステルが解重合を受けやすい状態を作り出すことが重要なポイントになる。非晶性のポリエステルを原料とする場合などには、かかる解重合反応は比較的進行しやすいが、例えばポリエステルの形態が高結晶化度の繊維であるような場合などには、解重合反応が比較的進行しにくいことが多い。また、ポリエステルが樹脂成形品の一種であるボトルの形態を取る場合にも、結晶化の進行しているネック部分などは解重合が進みにくい傾向がある。

- 5 一方、解重合して得られた粗ビス-β-ヒドロキシエチルテレフタレートを高純度に精製することは、これを再度芳香族ポリエステルの製造原料として使用して品質の優れた芳香族ポリエステルの製造しようとする場合非常に重要である。

- 10 そのような精製法の代表的なものは、ビス-β-ヒドロキシエチルテレフタレートを再結晶する方法である。しかし、このような手法によっては、外見上あたかも高品質化したかのように見えるものの、実際には、なお不純物が残存し、それが高品質化されたポリエステルを得るうえでの障害となる場合が多かった。ことに、ポリエステルの回収し、ビス-β-ヒドロキシエチルテレフタレートに解重合して再度ポリエステルを得ようとする場合にあっては、その弊害が顕著に認められやすかった。

- 15 一方、特開昭48-86841号公報には、ビス-β-ヒドロキシエチルテレフタレートまたは、ビス-β-ヒドロキシエチルテレフタレートとテレフタル酸との混合物を水にて処理し、水を分離することによって精製する方法において、分離した水をイオン交換樹脂および吸着剤にて処理し、循環再使用することを特徴とするビス-β-ヒドロキシエチルテレフタレートまたはビス-β-ヒドロキシエチルテレフタレートとテレフタル酸との混合物の精製法が開示されている。

20 上記精製法は、ビス-β-ヒドロキシエチルテレフタレートを水で処理して精製する方法であり、ビス-β-ヒドロキシエチルテレフタレートの精製にイオン交換樹脂や吸着剤を直接使用する方法ではない。

発明の開示

本発明の目的は、芳香族ポリエステルからビス-β-ヒドロキシエチルテレフタレートおよび／またはその低縮合物を製造する方法を提供することにある。

- 5 本発明の他の目的は、高結晶化状態にある芳香族ポリエステル例えば芳香族ポリエステルからなる回収繊維、繊維層、フィルム状物あるいは高結晶化度のネック部分を持つ回収ボトルでさえも効率的に分解できてビス-β-ヒドロキシエチルテレフタレートおよび／またはその低縮合物を製造する方法を提供することにある。

- 10 本発明のさらに他の目的は、高純度のビス-β-ヒドロキシエチルテレフタレートを製造する方法を提供することにある。

- 本発明のさらに他の目的は、ビス-β-ヒドロキシエチルテレフタレートを製造する際に、その中に不可避免的に存在する不純物としてのイオン例えばエステル化やエステル交換触媒に由来するイオンを可及的に除去することによって、高純度
15 度のビス-β-ヒドロキシエチルテレフタレートを製造する方法を提供することにある。

- 本発明のさらに他の目的は、回収されたポリエチレンテレフタレートからグリコール分解により得られたビス-β-ヒドロキシエチルテレフタレートから高純度のビス-β-ヒドロキシエチルテレフタレートを製造する方法を提供すること
20 にある。

 本発明のさらに他の目的は、カチオンおよび／またはアニオンの含有量が非常に小さい高度に精製されたビス-β-ヒドロキシエチルテレフタレートを提供することにある。

 本発明のさらに他の目的および利点は以下の説明から明らかになるう。

- 25 本発明によれば、本発明の上記目的および利点は、第1に、テレフタル酸を主たるジカルボン酸成分としエチレングリコールを主たるグリコール成分とする芳香族ポリエステルの、ビス-β-ヒドロキシエチルテレフタレートおよび／またはその低縮合物と加熱して該芳香族ポリエステルの予備分解し、次いで得られた

予備分解物とエチレングリコールとを反応させて予備分解物のテレフタル酸成分をビス- β -ヒドロキシエチルテレフタレートおよび／またはその低縮合物に変換せしめることを特徴とする芳香族ポリエステルからビス- β -ヒドロキシエチルテレフタレートおよび／またはその低縮合物の製造法（以下、本発明の第1方法ということがある）によって達成される。

また、本発明によれば、本発明の上記目的および利点は、第2に、エチレングリコール、ビス- β -ヒドロキシエチルテレフタレートおよび不純物としてのカチオンおよび／またはアニオンを含む、ビス- β -ヒドロキシエチルテレフタレートの溶液組成物を、カチオン交換体および／またはアニオン交換体と接触せしめて、不純物としてのカチオンおよびアニオンを、ビス- β -ヒドロキシエチルテレフタレートに対し50 ppm以下に減少せしめることを特徴とする、イオン含有量の少ないビス- β -ヒドロキシエチルテレフタレートの製造法（以下、本発明の第2方法ということがある）によって達成される。

また、本発明によれば、本発明の上記目的および利点は、第3に、カチオンおよびアニオン合計含有量が50 ppm以下であり、エチレングリコールの含有量が10重量%を超えそしてビス- β -ヒドロキシエチルテレフタレートよりも低沸点の化合物をさらに含有するビス- β -ヒドロキシエチルテレフタレート含有混合物を、(1) 初期蒸発または蒸留に付してビス- β -ヒドロキシエチルテレフタレートよりも低沸点の化合物を留去せしめて、粗ビス- β -ヒドロキシエチルテレフタレートを得、次いで(2) 粗ビス- β -ヒドロキシエチルテレフタレートを、減圧下に蒸発または蒸留に付して、精製ビス- β -ヒドロキシエチルテレフタレートを分離せしめることを特徴とするビス- β -ヒドロキシエチルテレフタレートの精製方法（以下、本発明の第3方法ということがある）によって達成される。

さらに、本発明によれば、本発明の上記目的および利点は、第4に、カチオンおよびアニオン合計含有量が50 ppm以下である粗ビス- β -ヒドロキシエチルテレフタレートを減圧下に蒸発または蒸留に付すことを特徴とする、ビス- β -ヒドロキシエチルテレフタレートの精製方法（以下、本発明の第4方法という

ことがある) によって達成される。

最後に、本発明によれば、本発明の上記目的および利点は、前記カチオンおよびアニオンの合計含有量が15 ppm以下である精製ビス-β-ヒドロキシエチルテレフタレートによって達成される。

5

発明の好ましい実施態様

従来、テレフタレート系ポリエステルは、解重合にあたって、ポリエステルは、系内にペレット状、フィルム状、フレーク状、糸状、塊状などの種々の形態の1種以上で供給される。反応系において、これらの形態をとるポリエステルは徐々に微細化し、遂には、形態を留めなくなる。これに到るまでの時間は、供給されるポリエステルの種類、形態、結晶化度、配向度、反応条件、例えば温度、攪拌の良し悪しや反応槽の形態などにより変動する。かかる反応条件などの設定は、あらかじめ最適化を検討することにより、できるだけ望ましい条件を設定できるが、系に供給されるテレフタレート系ポリエステルの種類、形態や結晶状態は、入手するごとに変動することが多く、それによって反応の進行が大きく影響されるため、実際の操業に支障を来すことが多かった。本発明の上記第1方法は解重合反応をスムーズに進行させる方法である。以下、本発明の第1方法についてまず説明する。

本発明の第1方法において、芳香族ポリエステルとは、テレフタル酸を主たる酸成分とし、エチレングリコールを主たるグリコール成分とするものであり、他の成分の1種以上を少割合共重合したものも含まれる。その共重合成分の範囲は、例えば、全構成単位当り通常40モル%以下、ことに30モル%以下、さらには20モル%以下である。共重合され得る成分の例としては、ジカルボン酸類としてイソフタル酸、ジフェニルジカルボン酸、ジフェニルスルフォンジカルボン酸、ジフェニルエーテルジカルボン酸、ナフタレンジカルボン酸、ジフェノキシエタンジカルボン酸、ナトリウムスルフォイソフタル酸のごとき芳香族ジカルボン酸；セバチン酸、アジピン酸のごとき脂肪族ジカルボン酸；ヘキサヒドロテレフタル酸のごとき脂環族ジカルボン酸のごときものを挙げることもできる。また、

25

ジオール類としてトリメチレングリコール、テトラメチレングリコール、ヘキサメチレングリコール、シクロヘキサンジメタノール、ビス-β-ヒドロキシエチルビスフェノールA、ビス-β-ヒドロキシエトキシジフェニルスルホン、ビス-β-ヒドロキシエトキシジフェニルエーテル、ジエチレングリコール、ポリエチレングリコールなどを挙げることができる。また、ヒドロキシカルボン酸類、例えば、p-ヒドロキシエトキシ安息香酸のごときものも例として挙げることができる。さらに、3官能以上の多官能化合物および/または単官能化合物を併用することもポリエステルが線状を保つ範囲において可能である。3官能以上の多官能化合物の例としては、トリメシン酸、グリセリン、ペンタエリスリトールなど、また、単官能化合物の例としては、ジフェニルモノカルボン酸、ジフェニルエーテルモノカルボン酸、フェノキシポリエチレングリコールなどを挙げることができる。これら各種共重合成分はエステルの状態にするなど、機能的誘導体として用いることが可能であり、また、それらは1種または2種以上であり得る。

本発明の第1方法では、まず芳香族ポリエステルをビス-β-ヒドロキシエチルテレフタレートおよび/またはその低縮合物と加熱して該芳香族ポリエステルの予備分解する。ここにいう低縮合物とは、具体的には、エチレンテレフタレートを繰返し単位の主構成成分とする低重合度の、通常は混合物となっている化合物をいい、その平均的な重合度は、1~約10、より好ましくは1~約6、さらに好ましくは1~約3のものである。加熱は、反応系におけるビス-β-ヒドロキシエチルテレフタレートおよび/またはその低縮合物が熔融解するような温度になるようにするのが好適である。具体的には、150~265℃程度、より好ましくは200~245℃の温度である。予備分解における芳香族ポリエステルとビス-β-ヒドロキシエチルテレフタレートおよび/またはその低縮合物との量的な関係は、必要に応じて変動させ得るが、通常、芳香族ポリエステル1重量部当たり、ビス-β-ヒドロキシエチルテレフタレートおよび/またはその低縮合物を0.1~4.5重量部、ことに0.7~1.2重量部程度用いるのが好適である。予備分解の反応時間は、芳香族ポリエステルのビス-β-ヒドロキシエチルテレフタレートおよび/またはその低縮合物との量的な関係や、前述のごとく

- 供給されるポリエステルの種類、形態、結晶化度、配向度、反応条件、例えば温度、攪拌の良し悪しや反応槽の形態などにより変動するのが通常であり、一概には言えないが、好ましくは、0.5～5.0時間、特に好ましくは0.5～1.5時間程度行うのが望ましい。該予備分解反応は、常圧下で実施してもよいし、
- 5 加圧下でも実施可能である。また、反応系からの留出物が反応の進行を阻害しない程度の減圧下での実施も可能である。該予備分解反応に用いられるビス-β-ヒドロキシエチルテレフタレートおよび／またはその低縮合物の中にはフリーの状態のエチレングリコールを含まないことが望ましいが、少割合のエチレングリコールが存在することは許容される。この場合、少割合存在するエチレングリコールは、上述した予備分解反応を阻害することのないような量であり、反応の結果として残存するものであっても、積極的に添加するものであっても、また、その両方の混在であってもよい。存在が許容される量は、好ましくは、ビス-β-ヒドロキシエチルテレフタレートおよび／またはその低縮合物1重量部当り約1.0重量部以下であり、さらに好ましくは0.5重量部以下である。また、該予備
- 15 分解反応は、芳香族ポリエステルとビス-β-ヒドロキシエチルテレフタレートおよび／またはその低縮合物を一挙に一緒にして反応させることも可能であり、また、一方および／または双方を2回以上に分割して系内に導入して反応させることも可能である。さらに、該予備分解反応に用いるビス-β-ヒドロキシエチルテレフタレートおよび／またはその低縮合物は、該予備分解反応に次いで実施
- 20 される該予備分解物とエチレングリコールを反応させてビス-β-ヒドロキシエチルテレフタレートおよび／またはその低縮合物になし得る反応の生成物をその少なくとも一部として用いることも可能であり、好ましい態様である。その場合にも、少割合のエチレングリコールが存在しても、上記のごとく許容される。

- 本発明の第1方法では、予備分解に次いで該予備分解物とエチレングリコール
- 25 を反応させて該予備分解物をビス-β-ヒドロキシエチルテレフタレートおよび／またはその低縮合物に分解せしめる反応、すなわち該予備分解物のテレフタル酸成分をビス-β-ヒドロキシエチルテレフタレートおよび／またはその低縮合物に変換せしめる反応が実施される。

- この反応は、好ましくは、190～265℃、より好ましくは200～220℃の温度で実施される。また、その予備分解物1重量部当り、好ましくは、エチレングリコール0.3～10.0重量部、さらに好ましくは3.0～5.0重量部の量比で実施するのが、良好な結果を得るうえで望ましい。また、反応は、
- 5 反応開始時からそのような量比にして行うことも可能であり、また一方および／または双方の反応剤を2回以上に分割して行ってもよい。反応時間は、反応条件、例えば温度、攪拌の良し悪しや反応槽の形態などにより変動するし、また、上記のごとく分割添加も可能であるので一概には言えないが、好ましくは、1.0～8.0時間、より好ましくは1.5～2.5時間である。該反応は、常圧下で実施してもよいし、加圧下でも実施可能である。また、反応系からの留出物が反応
- 10 の進行を阻害しない程度の減圧下での実施も可能である。

- また、この反応をよりスムーズに行うために、適当な反応触媒の添加が推奨される。かかる反応触媒の例としては、公知のエステル交換反応触媒、例えば、ナトリウム、マグネシウムのメチラート、ホウ酸亜鉛、酢酸亜鉛に代表されるZn、
- 15 Cd、Mn、Co、Ca、Ba等の脂肪酸塩、炭酸塩、金属Na、Mg、およびこれらの酸化物等を挙げることができる。これらの使用は1種または2種以上であってよい。その添加量は、通常、原料のテレフタレート系ポリエステルに対して0.05～3.0重量%程度が好適である。

- 本発明の第1方法の上記各反応は、反応釜の中に前述したような量関係の各原料を供給して反応させ、反応終了後それを取り出すような、いわゆる回分反応方式で実施してもよいし、各原料の供給と取り出しを連続的に行うような、いわゆる連続反応方式を適用してもよく、また、これらを組合せて行ってもよい。
- 20

- 本発明者の検討結果によれば、本発明の第1方法によって得られたビス-β-ヒドロキシエチルテレフタレートおよび／またはその低縮合物をその製造原料の
- 25 少なくとも一部として用いて得たポリエステルは、繊維、フィルム、ボトルなどといった各種成形品として使用可能である。さらに、各種ポリエステル成形物を解重合して実質的にビス-β-ヒドロキシエチルテレフタレートの段階に戻す場合にあつて、それは前述のごとくエチレングリコールを用いて解重合工程を実施

することより、得られた解重合物はエチレングリコールを主溶媒とする溶液として得ることができる。その溶液をそのまま、あるいは適当な濃度に調製したり、必要に応じ、触媒除去などの処置をしたりし、また、以下に詳述するように、カチオン、アニオンを除去する工程を適用したりして高品質化されたビス-β-ヒドロキシエチルテレフタレートを得ることができる。また、その場合、必要に応じその前、その間、その後の少なくともいずれかにおいて一回以上の脱色工程を経由することにより実質的に無色の高品質ビス-β-ヒドロキシエチルテレフタレートを容易に得ることができる。

本発明の第1方法を適用して得たビス-β-ヒドロキシエチルテレフタレートは、その溶液状態のまま、もしくは適当な濃度に調製した溶液の状態として、あるいは再結晶工程を経たり蒸留工程に供したりして高品質のポリエステルを再度製造するための原料の少なくとも一部として、供することが可能である。そのような場合にあって、解重合せんとするポリエステル成形物が、商品形態となっていたりした場合のように他の材料と混在していたり、ごみのような異物と混在しているような状態にあっても、必要に応じ、選別、濾別、などの異物除去工程を適用することによって本発明を支障なく実施することができる。例えば、ポリエステルが繊維状の商品形態をとっていた場合、異種繊維と混在していたり、ポリエステル中に用いられている酸化チタンのごとき無機物を含んでいたりする状態、ポリエステルがフィルム状の形態であった場合にポリエチレン、ポリアミドなど各種フィルム材料などと混在したり、ポリエステル中に用いられている各種滑剤などを含んでいたりする状態、ポリエステルがその他の各種成形品、例えばボトルの形態であった場合に、蓋部分やボトム部分に用いられたポリエチレンなどの各種材料とともに破碎されて混在するような状態や、ラベルなどに用いられた紙やプラスチックのような各種材料と混在しているような状態は、むしろ通常にある状態であるが、本発明者の検討結果によれば、液々分離や固液分離など、従来公知の手法を適用し、かつ本発明の方法と、必要に応じ前述したような各種手法を用いることにより、所期の目的を達することが可能となる。

次に、本発明の第2方法について説明する。

本発明で用いられる出発物質は、エチレングリコール、ビス-β-ヒドロキシエチルテレフタレートおよび不純物としてのカチオンおよび／またはアニオンを含む、ビス-β-ヒドロキシエチルテレフタレートの溶液組成物である。

この溶液組成物は、いかなる方法で調製されたものでもよい。例えばエチレングリコールとテレフタル酸とから直接エステル化反応により、あるいはエチレングリコールとテレフタル酸ジメチルエステルとからエステル交換反応により製造された反応生成物からなることができる。また、回収されたポリエチレンテレフタレートあるいは製品とならなかった屑ポリエチレンテレフタレート等をエチレングリコールにより分解して製造されたあるいは本発明の上記第1方法により得られた分解生成物からなることができる。また、これら各種の由来のものの混合物であってもよい。

例えば、テレフタル酸として未精製のテレフタル酸を原料として製造されたビス-β-ヒドロキシエチルテレフタレートを主たる溶質とする溶液組成物では、本発明の方法を経て、高純度化が可能である。

これらの反応生成物や分解生成物は、通常、エステル化触媒、エステル交換触媒あるいは重縮合触媒を含有している。

本発明にいう不純物としてのカチオンやアニオンは、通常これらの触媒に由来する。もちろん、回収されたあるいは屑のポリエチレンテレフタレートの分解生成物の場合には、ポリエチレンテレフタレートに他の目的、例えば帯電防止等の目的で添加された添加剤あるいは種々の予想し難い汚れ等に由来して不純物としてのカチオンやアニオンを含有することがあり、本発明はこのような不純物を除去するのにも有効である。

本発明で用いられる出発物質としての上記溶液組成物は、エチレングリコールおよびビス-β-ヒドロキシエチルテレフタレートから主としてなり、不純物としてのアニオンやカチオンは、ビス-β-ヒドロキシエチルテレフタレートに対し通常3,000ppm以下で含有される。このうち、カチオンは同基準で通常2,500ppm以下でありまたアニオンは500ppm以下である。

上記溶液組成物は、エチレングリコール以外の他のグリコールあるいはビス-

β -ヒドロキシエチルテレフタレート以外の他のビス体等を含有しているものであってもよい。

このことは、本発明で対象とする溶液組成物が、回収されたまたはテレフタレート系屑ポリエステルとしてエチレンテレフタレートを主たる構成成分とし、そして従たる構成成分を少割合共重合した共重合体を解重合したものをも対象にできることから理解されよう。対象となるテレフタレート系ポリエステルとしては、
5 本発明の第1方法について記述したものと同一ものを挙げることができる。本発明の第2方法で対象とする上記溶液組成物中に、テレフタレート系ポリエステルに由来する共重合成分が含有されるとき、共重合成分であるジカルボン酸成分は
10 ビス- β -ヒドロキシエチルテレフタレート以外の他のビス体として、またジオール成分はエチレングリコール以外の他のグリコールとして含有されることが理解されよう。

本発明の第2方法で対象とする溶液組成物は、ビス- β -ヒドロキシエチルテレフタレートを溶液組成物に対し5~80重量%で含有するのが好ましく、8~
15 40重量%で含有するのがさらに好ましく、10~30重量%で含有するのが特に好ましい。上記溶液組成物は、好ましくは、エチレングリコールを主たる溶媒とし、そしてビス- β -ヒドロキシエチルテレフタレートを主たる溶質としてなる。

上記溶液組成物は、本発明の第2方法において、カチオン交換体および／または
20 はアニオン交換体と接触せしめられる。

カチオン交換体およびアニオン交換体としては例えば粒子状、鎖状、繊維状あるいは無定型状であることができる。例えば粒子状のイオン交換体にあつてはこれをカラムに充填し、充填したカラム中に溶液組成物を通過させることにより両者を接触させることができる。

25 カチオン交換体としては陽イオン交換樹脂が好ましく、アニオン交換体としては陰イオン交換樹脂が好ましい。

陽イオン交換樹脂としては、陽イオン交換官能基として、例えば $-\text{SO}_3\text{H}$ 、 $-\text{COOH}$ 、 $-\text{N}(\text{CH}_2\text{COOH})_2$ 等を持つものを好適なものとして挙げる

ことができる。これらの陽イオン交換樹脂としては、例えばダイヤイオン（三菱化学（株）製）のSKシリーズ、PKシリーズ、WKシリーズ、アンバーライト（ロームアンドハースジャパン（株）製）のIRシリーズ、IRCシリーズとして市販されているものを用いることができる。これらの市販品は通常イオン交換官能基が例えばナトリウム塩等の塩として安定化されているので、使用に際し通常上記のごとき遊離の酸基に変換される。

また陰イオン交換樹脂としては、陰イオン交換官能基として、例えば

10



等を持つものを挙げるることができる。これらの陰イオン交換樹脂としては、例えばダイヤイオン（三菱化学（株）製）のSAシリーズ、PAシリーズ、WAシリーズ、アンバーライト（ロームアンドハースジャパン（株）製）のIRAシリーズ、IRAC-900シリーズ等として市販されているものを用いることができる。これらの市販品は通常イオン交換官能基が水酸化イオン（OH⁻）ではなくハロゲンアニオンを持つものとして安定化されているので、使用に際し通常上記のごとき水酸基アニオンを持つものに変換される。

また陰イオン交換樹脂としてはゲル型では亀裂タイプと無亀裂タイプのものがあるが、無亀裂タイプの方がビス-β-ヒドロキシエチルテレフタレート の吸着量が少なく、より好ましい。

さらに、ゲル型に比べ物理的耐久性に優れ、交換吸着速度の大きいイオン交換樹脂である多孔体いわゆるMR型（マイクロポラス型）を使用することもできる。

カチオン交換体とアニオン交換体とはいずれか一方のみを使用することができ、また両者を使用することもできる。例えば不純物としてカチオンとアニオンを含

む溶液組成物が一方のイオンのみを他方のイオンに比べて非常に多い重量で含有し、他方のイオンの含有量が問題とならない程度であるときには、該一方のイオンを除去するためのイオン交換体のみを使用することができる。

- 通常、好ましくはカチオン交換体とアニオン交換体の両者が使用される。その
- 5 場合、溶液組成物はカチオン交換体とアニオン交換体とに同時にあるいは逐次的に接触せしめることができる。例えば、カチオン交換樹脂とアニオン交換樹脂の混合物と溶液組成物を接触させれば同時であり、カチオン交換樹脂の充填したカラムとアニオン交換樹脂を充填したカラムに順次接触させれば逐次的である。まず、カチオン交換体と接触せしめ次いでアニオン交換体と接触せしめる逐次的接
- 10 触法が好ましい。

カチオン交換体およびアニオン交換体と溶液組成物の接触は、溶媒中からビス-β-ヒドロキシエチルテレフタレートが析出せず、かつイオン交換樹脂の最高使用温度以下であることが必要であり、好ましくは20～120℃の温度で、より好ましくは30～70℃の温度で実施される。

- 15 接触は、常圧下、減圧下および加圧下で実施することができる。いうまでもなく、接触は溶液組成物が溶液状態を維持する濃度、温度、圧力等の条件下で実施される。

- 本発明では、イオン交換体と接触したのち、ビス-β-ヒドロキシエチルテレフタレートに対し不純物としてのアニオンおよび／またはカチオンを50ppm
- 20 以下でしか含有しない、イオン含有量の少ないビス-β-ヒドロキシエチルテレフタレートが得られる。

- 本発明者の検討結果によれば、本発明の第2方法によって得たビス-β-ヒドロキシエチルテレフタレートとその製造原料の少なくとも一部として用いて得たポリエステルは、繊維、フィルム、ボトルなどといった各種成形品として何ら問
- 25 題なく使用可能である。

また、前記したとおり本発明において、回収あるいは屑ポリエステルをエチレングリコールで解重合してあるいは本発明の第1方法を実施して得られたビス-β-ヒドロキシエチルテレフタレートを含む溶液組成物を対象とする場合には、

本発明の第2方法を実施したのち得られたイオン含有量の少ないビス-β-ヒドロキシエチルテレフタレートを含む溶液組成物をそのままあるいは適宜イオン含有量の少ないビス-β-ヒドロキシエチルテレフタレートとして分離したのち、ポリエチレンテレフタレートの重合用原料として循環使用しうる利点がある。

- 5 また、その場合、本発明の第2方法を実施する前の溶液組成物について、本発明の第2方法を実施している間、例えばカチオン交換体との接触とアニオン交換体との接触の間あるいは本発明の第2方法を実施して得られた目的物の少なくともいずれかに対し脱色工程例えば活性炭による処理を実施することにより、一層優れた白度を持つイオン含有量の少ないビス-β-ヒドロキシエチルテレフタレート
- 10 を得ることができる。

- 本発明の第2方法で得られた溶質中の総イオン含有量50ppm以下を満たすビス-β-ヒドロキシエチルテレフタレートと、従来から一般に知られているような総イオン含有量が50ppmを超えるビス-β-ヒドロキシエチルテレフタレートとを同一条件に置いたときの挙動は、驚くほど全く異なっている。例えば、
- 15 カチオン重量2,080ppm、アニオン重量22ppmを含む溶液組成物を脱カチオン、脱アニオン処理なしでビス-β-ヒドロキシエチルテレフタレートの沸点より低い沸点の物質含有量が5.0重量%になるまで濃縮して分子蒸留にかけると、得られたビス-β-ヒドロキシエチルテレフタレートは目視で明らかに識別出来る程に着色し
- 20 ており、分子蒸留中のオリゴマー生成率が例えば9.2%と高く、同時に析出物が蒸留機の伝熱面に固着・堆積して蒸留時の安定な伝熱を阻害し、ビス-β-ヒドロキシエチルテレフタレートの回収率が例えば69.2%に低下した。一方、本発明の第2方法により、脱カチオン、脱アニオン処理を行いカチオン重量10ppm、アニオン重量0ppmまで脱イオンした粗ビス-β-ヒドロキシエチル
- 25 テレフタレートを含む組成物を同一条件で濃縮し、同一条件で分子蒸留にかけると得られたビス-β-ヒドロキシエチルテレフタレートには目視で判別出来る着色は無く、分子蒸留中のオリゴマー生成率は例えば0.7%であり、析出物が蒸留機の伝熱面に固着することなく安定な連続運転が可能となり、ビス-β-ヒド

ロキシエチルテレフタレート回収率は例えば98.1%であった。このように本発明の第2方法で得られたイオン含有量の少ないビス-β-ヒドロキシエチルテレフタレートを分子蒸留にかけると極めて純度の高いビス-β-ヒドロキシエチルテレフタレートを得ることができる。ここで分子蒸留とは、蒸留温度・圧力
5 下における沸点蒸留即ち平衡蒸留ではなく、一度蒸発したビス-β-ヒドロキシエチルテレフタレートの分子が実質的に再び蒸発面へ戻ることなく、蒸発面から凝縮面への分子の一方的移動が起こる、非平衡蒸留のことをいう。

本発明の第2方法を適用して得たビス-β-ヒドロキシエチルテレフタレートは、その溶液状態のまま、もしくは適当な濃度に調製した溶液の状態として、あ
10 るいは再結晶工程を経たり、蒸留工程に供したりして高品質のポリエステルを再度製造する原料の少なくとも一部として供することが可能である。

また、本発明において、ビス-β-ヒドロキシエチルテレフタレートのアニオンおよびカチオンの含有量は次のようにして求められかつ定義される。

カチオンの含有量：

15 誘導結合プラズマ発光分析法（ICP-AES）によって行った。

（1）前処理

エチレングリコール、ビス-β-ヒドロキシエチルテレフタレートを含有する試料を約80℃に加熱して均一溶液とした後、この溶液約11gを精秤し、コニカルビーカーに移し、約220℃まで加温してエチレングリコールを除去した後、
20 硫酸20mlを加えて加熱し、硝酸を1mlずつ窒素酸化物が出なくなるまで加えて有機物を分解した。

（2）測定

この試料を室温まで冷却し、塩酸5mlを加え、超純水で100mlに定容とした液を検液としてICP-AES法でカチオン重量を測定した。測定の対象と
25 したカチオンは、Na、Mg、Ca、Fe、Co、Zn、Ti、Sn、Sb、GeおよびPであり、それらの合計重量をカチオン含有量とした。

（3）測定装置

水分量測定は京都電子工業製のカールフィッシャー水分計で行った。

ICS-AESは日本ジャーレル・アッシュ社製のICAP-575型で行った。

アニオンの含有量：

イオンクロマトグラフ法によって行った。

5 (1) 前処理

エチレングリコール、ビス-β-ヒドロキシエチルテレフタレートを含有する試料を約80℃に加熱し均一溶液とした後、この溶液約11gを精秤し、これに超純水100mlを加えて振とうし、イオン成分を水相に抽出した。

(2) 測定

- 10 抽出した水相を0.2μmの中フィルターで濾過し、イオンクロマトグラフ法によりアニオン重量を測定した。測定の対象としたアニオンはCl、Br、F、NO₂、NO₃、PO₄およびSO₄であり、それらの合計重量をアニオン含有量とした。

(3) 測定装置

- 15 イオンクロマトグラフは横河電機社製のIC-7000S型を使用した。

測定カラムはダイオネクス社製のIonPacAS4A-SCでNO₂、NO₃、PO₄、Cl、Brを測定し、ダイオネクス社製のIonPacAS12AでFを測定した。

次に、本発明の第3方法について詳述する。

- 20 従来、粗ビス-β-ヒドロキシエチルテレフタレートは、蒸発または蒸留によらず、再結晶操作により高品質化する提案がなされていた。しかし、このような手法によっては、外見上あたかも高品質化したかのように見えるものの、実際には、なお不純物が残存し、それが高品質化されたポリエステルを得るうえでの障害となる場合が多かった。ことに、ポリエステルを回収し、エチレングリコール
- 25 によってビス-β-ヒドロキシエチルテレフタレートに解重合して再度ポリエステルを得ようとする場合にあっては、その弊害が顕著に認められやすかった。一方、蒸発または蒸留精製により精製ビス-β-ヒドロキシエチルテレフタレートを得ようとする提案もなされているが、その場合にあっては、通常、粗ビス-β

ーヒドロキシエチルテレフタレートは、蒸発または蒸留操作にかけられた場合、障害となる縮合反応が顕著に起こり、ビス-β-ヒドロキシエチルテレフタレート溜分を実用的に得ることが困難であった。

- 本発明者の検討結果によれば、ビス-β-ヒドロキシエチルテレフタレートの
- 5 蒸発または蒸留におけるかかる弊害は、上記したとおり、本発明の第2方法により得られたカチオンおよびアニオンの合計含有量の非常に少ないビス-β-ヒドロキシエチルテレフタレートおよび／またはその低縮合物を用いることによって解消できることが明らかになった。

- 本発明の第3方法において、蒸留精製の対象とするビス-β-ヒドロキシエチル
- 10 ルテレフタレート含有混合物は、カチオンおよびアニオンの合計含有量が50 ppm以下であり、エチレングリコールの含有量が10重量%を超えそしてビス-β-ヒドロキシエチルテレフタレートよりも低沸点の化合物をさらに含有する。このようなビス-β-ヒドロキシエチルテレフタレート含有混合物は、本発明の第2方法を実施することにより準備することができる。本発明の第3方法にお
- 15 けるカチオンおよびアニオン並びにそれらの含有量の測定法および定義は第2方法について前記したと同じである。

- 合計イオン含有量は40 ppm以下が好ましく、より好ましくは30 ppm以下である。合計イオン含有量は少ない程有利であるが、10 ppmより少なくするには、より煩雑な脱イオン工程が必要となり不経済となる。合計イオン含有量
- 20 が下限が30 ppm程度であれば、蒸発または蒸留に実質的に支障を与えない。経済性を無視すれば、最も好ましい合計イオン含有量は10 ppm以下である。またアニオンの合計含有量は1 ppm以下が適当である。

- 前記のごとくカチオンおよびアニオン合計イオン含有量とするためには、イオン交換体、ことにイオン交換樹脂を用いることが好適である。その場合、ことに
- 25 ビス-β-ヒドロキシエチルテレフタレートを含む組成物が、エチレングリコールを主たる溶媒としてビス-β-ヒドロキシエチルテレフタレートを主たる溶質とする溶液において実質的に脱カチオンおよび／または脱アニオン処理することが実用的である。その際、脱カチオン処理および／または脱アニオン処理は、順

序は関係なく、どちらが先でも後でもよい。また、同時的に行ってもよい。そのような態様に適する脱カチオン用イオン交換樹脂の例としては、第2方法について例示したと同じアンバーライトの陽イオン交換樹脂（ローム アンド ハース ジャパン（株）製）を、脱アニオン用イオン交換樹脂の例としてはアンバーライトの陰イオン交換樹脂（ローム アンド ハース ジャパン（株）製）等を挙げることができる。かかるイオン交換樹脂を用いた工程は、それ自体公知の方法を適用して実施することが可能であるが、脱カチオンおよび／または脱アニオンの操作を行う際に、エチレングリコールを主たる溶媒としビス-β-ヒドロキシエチルテレフタレート（BET）を主たる溶質とする溶液中でビス-β-ヒドロキシエチルテレフタレートが析出することなく、かつ、イオン交換樹脂が安定に使用に耐え得るような温度条件と溶液中のビス-β-ヒドロキシエチルテレフタレート濃度を選択することが好適である。

すなわち、イオン交換樹脂処理を実施するに当って、粗ビス-β-ヒドロキシエチルテレフタレート含有混合物は、その中にエチレングリコールを10重量%を超えて、好ましくは30重量%を超えて含有していることが有利である。このエチレングリコールの含有量は、脱イオン処理において、ビス-β-ヒドロキシエチルテレフタレートが析出することなく溶液状態を保持し、しかも脱イオン効果を達成し、その上脱イオン操作を安定して実施するために望ましい。

さらに前記脱イオンの処理の前または後に、望ましくは前に、脱色処理することが好ましい。その脱色処理は活性炭処理などの吸着剤処理が有利である。

脱イオン処理して得られた粗ビス-β-ヒドロキシエチルテレフタレート含有混合物は、なおエチレングリコールを前記範囲で含有しているが前記カチオンおよびアニオンの合計含有量が50ppm以下に低減されている。

本発明の第3方法においては、まず、この混合物を初期蒸発または蒸留に付すことによって、ビス-β-ヒドロキシエチルテレフタレートよりも低沸点の化合物を留去させる。

この温度および圧力は、前記混合物中のエチレングリコールおよびそれよりも低沸点の化合物が留去する条件が選択される。具体的には、170℃以下の温度、

好ましくは100～150℃の温度が望ましく、さらに圧力は絶対圧として好ましくは40,000Pa(300mmHg)、より好ましくは20,000Pa(150mmHg)以下、特に好ましくは130Pa(1mmHg)～13,300Pa(100mmHg)が望ましい。

- 5 この初期蒸発または蒸留は、好ましくは混合物に含まれるエチレングリコール含有量が10重量%以下、さらに好ましくは5重量%以下、特に好ましくは2重量%以下となるように実施される。かかる範囲にエチレングリコールを留去することによって、エチレングリコール以外の低沸点化合物が十分除去され、しかも次の蒸発または蒸留工程を有利に実施することができる程度に濃縮された蒸留残渣
- 10 渣(次工程でさらに精製されるという意味で、粗ビス-β-ヒドロキシエチルテレフタレートということがある)が得られる。

- また、該初期減圧蒸発または蒸留してビス-β-ヒドロキシエチルテレフタレートよりも低沸点物を留去せしめる過程で、ポリエステルに共重合されていた成分の少なくともその一部が除去される利点もある。かかる第3成分の例としては、
- 15 後述する各種成分に挙げられたもののものがあるが、それらの中でも、イソフタル酸や、1,4-シクロヘキサジメタノールなどが実質的に除去されるのは、大きな利点となり得る。

- 本発明の第3方法においては前記のごとくして得られた初期蒸発または蒸留における蒸発または蒸留残渣を、減圧下においてさらに蒸発または蒸留に付して精
- 20 製ビス-β-ヒドロキシエチルテレフタレートを得る。蒸発または蒸留残渣である粗ビス-β-ヒドロキシエチルテレフタレートは、カチオンおよび/またはアニオンを合計量で、50ppm以下、好ましくは40ppm以下、より好ましくは30ppm以下で含有する。

- 前記の初期蒸発または蒸留に付すことなく、カチオンおよびアニオン含有量が
- 25 50ppm以下の前記混合物を直接この減圧下での蒸発または蒸留に供すると、減圧下での蒸発または蒸留操作を効率的に進行させることが困難であり、しかも高品質の目的物を得るうえで有利ではない。

減圧下における蒸発または蒸留温度は130～250℃の範囲が好ましく、1

60～220℃の範囲が一層好ましい。また圧力は、300Pa（2.25mmHg）（絶対圧）以下の減圧下であることが好ましく、70Pa（0.5mmHg）（絶対圧）以下の範囲が一層有利である。

さらに蒸発または蒸留器中におけるビス-β-ヒドロキシエチルテレフタレート
5 トの平均滞留時間は2時間以下、好ましくは1.5時間以下であるのが有利である。

減圧下における蒸発または蒸留精製により回収された精製ビス-β-ヒドロキシエチルテレフタレートは、極めて高品質であり、前記カチオンおよびアニオンの合計含有量が15ppm以下、好適には5ppm以下である。さらにビス-β-
10 -ヒドロキシエチルテレフタレートの含有量が97重量%以上、好適には98重量%以上である。

かくして得られた精製ビス-β-ヒドロキシエチルテレフタレートは、ポリエチレンテレフタレートもしくはその共重合ポリエステル製造に使用される。

本発明の第3方法によって得られた精製ビス-β-ヒドロキシエチルテレフタ
15 レートは、前述のごとき各種用途に広く用いられるポリエステルの原料の少なくとも一部として使用するに好適なものである。具体的には、精製ビス-β-ヒドロキシエチルテレフタレートは、そのまま重合触媒の存在下に重合することができるし、またテレフタル酸と一緒に重合触媒の存在下に重合することもできる。

重合触媒としては、それ自体公知のものが使用できる。例えばアンチモン化合物、チタン化合物やゲルマニウム化合物が使用できる。
20

かかるポリエステルとは、エチレンテレフタレートを主たる構成単位とするものであり、他の構成成分の1種以上を少割合共重合したものも含まれる。その共重合成分の許容される範囲は、例えば、全構成単位当たり通常40モル%以下、好ましくは30モル%以下、さらに好適には20モル%以下である。共重合され得
25 る成分の例としては、ジカルボン酸成分としてイソフタル酸、ジフェニルジカルボン酸、ジフェニルスルホンジカルボン酸、ジフェニルエーテルジカルボン酸、ナフタレンジカルボン酸、ジフェノキシエタンジカルボン酸、ナトリウムスルフォイソフタル酸のごとき芳香族ジカルボン酸；セバチン酸、アジピン酸のごとき

脂肪族ジカルボン酸；ヘキサヒドロテレフタル酸のごとき脂環族ジカルボン酸のごときものを挙げることができる。また、ジオール類としてトリメチレングリコール、テトラメチレングリコール、ヘキサメチレングリコール、シクロヘキサンジメタノール、ビス-β-ヒドロキシエチルビスフェノールA、ビス-β-ヒドロキシエトキシジフェニルスルホン、ビス-β-ヒドロキシエトキシジフェニルエーテル、ジエチレングリコール、ポリエチレングリコールなどを挙げる
5 ことができる。また、ヒドロキシカルボン酸類、例えば、p-ヒドロキシエトキシフェニルカルボン酸のごときものも例として挙げる
10 ことができる。さらに、3官能以上の多官能化合物および／または単官能化合物を併用することもポリエステルが線状を保つ範囲において可能である。3官能以上の多官能化合物の例としては、トリメシン酸、グリセリン、ペンタエリスリトールなど、また、単官能化合物の例としては、ジフェニルモノカルボン酸、ジフェニルエーテルモノカルボン酸、フェノキシポリエチレングリコールなどを挙げる
15 ことができる。これら各種共重合成分はエステルの状態にするなど、機能的誘導体として用いることが可能であり、また、それらは1種または2種以上であってよい。

本発明者の検討結果によれば、本発明の第3方法によって得た精製ビス-β-ヒドロキシエチルテレフタレート
20 をその製造原料の少なくとも一部として用いて得たポリエステルは、繊維、フィルム、ボトルなどといった各種成形品として極めて有利に使用可能である。

20 本発明の第4方法は、前記第3方法の減圧下における蒸発または蒸留についての記載から理解されるであろう。

かくして、本発明によれば、上記第3方法または第4方法によって、上記のごとく、カチオンおよびアニオンの合計含有量が15ppm以下である精製、高純度ビス-β-ヒドロキシエチルテレフタレートが有利に提供される。この精製
25 ビス-β-ヒドロキシエチルテレフタレートは、好ましくはカチオンおよびアニオンの合計含有量が5ppm以下である。また、そのビス-β-ヒドロキシエチルテレフタレートの含有量は好ましくは97重量%以上である。

本発明の上記精製ビス-β-ヒドロキシエチルテレフタレートはポリエチレン

- テレフタレート of 製造のために使用することができる。すなわち、本発明の上記精製ビス-β-ヒドロキシエチルテレフタレートを重縮合触媒の存在下重合せしめてポリエチレンテレフタレートを製造することができ、また本発明の精製ビス-β-ヒドロキシエチルテレフタレートおよびテレフタル酸を重縮合触媒の存在
- 5 下重合せしめてポリエチレンテレフタレートを製造することができる。

実施例

本発明をさらに具体的な態様について説明するために、以下実施例を挙げる。
本発明が、これらの例のみに限定されるものではない。

10 実施例 1

- 使用済みペットボトルの粉碎フレーク 7 kg と艶消し剤としてのチタンを含有しないポリエチレンテレフタレート短繊維 3 kg とビス-β-ヒドロキシエチルテレフタレート 10 kg とを 240 L (リッター) の攪拌機付オートクレーブに仕込み、220℃、常圧の条件下で1時間加熱・攪拌しペットボトルとポリエチ
- 15 レンテレフタレート短繊維を予備分解してポリエチレンテレフタレートのオリゴマーを得た。得られたオリゴマー 20 kg に対してエチレングリコール 40 kg と公知のエステル交換触媒であるナトリウムメチラート 0.07 kg を添加して 200℃、常圧の条件下で2時間加熱・攪拌してオリゴマーを解重合した。解重合して得られた溶液中にはポリエチレンテレフタレートの未分解物は目視されず、
- 20 解重合溶液は透明であった。次いで、この解重合溶液に常温のエチレングリコール 85 kg を追加した後、さらに 55℃ にまで降温してエチレングリコールを主たる溶媒としビス-β-ヒドロキシエチルテレフタレーを主たる溶質とする溶液を得た。この溶液の全量を 55℃ の温度で活性炭による脱色処理をし、さらにカチオン交換樹脂 (ローム アンド ハース ジャパン (株) 製アンバーライト I
- 25 R 120-B) により脱カチオン、続いてアニオン交換樹脂 (ローム アンド ハース ジャパン (株) 製アンバーライト IRA-400) により脱アニオンを行った。この脱カチオン・脱アニオンされた溶液を 500 L (リッター) の攪拌機付・真空発生装置付オートクレーブに仕込み、135℃、10,670 Pa

(80 mmHg) の条件で溶液中のエチレングリコール残重量が20%になるまでエチレングリコールを留去した後、伝熱面積0.5 m²の真空薄膜蒸発機にて、150℃、200 Pa (1.5 mmHg) の条件でビス-β-ヒドロキシエチルテレフタレートの沸点より低い沸点の物質含有量が5.0重量%になるまで濃縮
 5 して粗ビス-β-ヒドロキシエチルテレフタレートを含む組成物を得た。さらにこの粗ビス-β-ヒドロキシエチルテレフタレートを含む組成物を伝熱面積0.5 m²の分子蒸留機にかけて、温度200℃、24 Pa (0.18 mmHg) の条件で75分かけて分子蒸留し、精製ビス-β-ヒドロキシエチルテレフタレートを得た。得られた精製ビス-β-ヒドロキシエチルテレフタレートの品質分析
 10 値を表1に記す。

表1

1. 光学密度	0.059
2. 酸価 (KOH mg/g)	0.4
3. ケン化価 (KOH mg/g)	439
4. 融点 (℃)	112
5. 白度	L=98.7, a=-0.7, b=1.2
6. 総カチオン重量 (ppm)	0.76
7. 総アニオン重量 (ppm)	0
8. ビス-β-ヒドロキシエチルテレフタレート (重量%)	97.93
9. モノ-β-ヒドロキシエチルテレフタレート (重量%)	1.33
10. オリゴマー (重量%)	0.74

15 表1中の光学密度とはビス-β-ヒドロキシエチルテレフタレートの品質評価法であり、着色物含量に比例する量である。10%メタノール溶液の吸光度を波長380 μm、セル長10 mmにて測定したものである。また、白度は測色色差計で測定し、ハンター法のL (明るさ)、a (赤色度)、b (黄色度) 値で示した。

次いで、得られた精製ビス-β-ヒドロキシエチルテレフタレートの常温粉末
 20 500 gを1,000 ccの攪拌機付ガラス製重合器に入れ、窒素ガスで十分に置換し、窒素ガス雰囲気下で130℃まで加温してビス-β-ヒドロキシエチルテレフタレートを溶融した後、あらかじめ沸点状態のエチレングリコールに六方

晶系の二酸化ゲルマニウムを完全溶解した二酸化ゲルマニウム 0.2 重量部の液 2.7 g を、重合触媒として窒素ガス雰囲気下で添加し攪拌しながら 20 分かけてエチレングリコールの沸点 (197℃) まで昇温し、さらに、常圧、197℃の条件で 45 分間加熱、攪拌を行いポリエチレンテレフタレートのオリゴマーを得た。続けて、このオリゴマーを 280℃、90 Pa (0.7 mmHg) の条件で 2 時間かけて重縮合してポリエチレンテレフタレートを得た。得られたポリエチレンテレフタレートの品質分析値を表 2 に記す。精製ビス-β-ヒドロキシエチルテレフタレートおよびポリエチレンテレフタレートのいずれも実用上極めて優れた品質レベルであった。

10

表 2

1. 極限粘度 ($[\eta]$)	0.695
2. ジエチレングリコール (重量%)	1.11
3. カルボキシル末端基 ($\mu\text{eq/g}$)	9.9
4. 白度	L=83.0, a=-2.2, b=-4.5

表 2 中の極限粘度はオルソクロロフェノール中 30℃ で測定した。また、白度は測色色差計で測定し、ハンター法の L (明るさ)、a (赤色度)、b (黄色度) 値で示した。

比較例 1

使用済みペットボトルの粉碎フレーク 7 kg と艶消し剤としてのチタンを含有しないポリエチレンテレフタレート短繊維 3 kg とエチレングリコール 72 kg とを 240 L (リッター) の攪拌機付オートクレーブに仕込み、公知のエステル交換触媒であるナトリウムメチラート 0.07 kg を添加して 200℃、常圧の条件で 3 時間加熱・攪拌しペットボトルとポリエチレンテレフタレート短繊維を解重合した。解重合して得られた溶液中にはポリエチレンテレフタレートの未分解物が存在し、解重合溶液は白濁していた。この解重合溶液を 55℃ にまで降温して 55℃ の温度で全量活性炭による脱色処理、さらにカチオン交換樹脂 (ロー

25

ム アンド ハース ジャパン (株) 製アンバーライト IR120-B) により脱カチオン、続いてアニオン交換樹脂 (ローム アンド ハース ジャパン (株) 製アンバーライト) により脱アニオンを行ったが、ポリエチレンテレフタレート
の未分解物が瞬時にイオン交換樹脂に閉塞し、安定操作が不可能であった。

5 実施例 2

- (1). 使用済みペットボトル (ポリエチレンテレフタレート樹脂よりなる) の
粉碎フレーク 53 kg とエチレングリコール 298 kg とを 1,000 L (リッ
ター) の攪拌機付オートクレーブに仕込み、公知のエステル交換触媒であるナト
リウムメチラート 0.27 kg を添加して 200℃、常圧の条件下で 4 時間解重
10 合して、エチレングリコールを主たる溶媒としビス-β-ヒドロキシエチルテレ
フタレーを主たる溶質とする溶液とし、この溶液の全量を 55℃ に降温して活性
炭による脱色処理をして 350 kg の原溶液を得た。原溶液の濃縮溶質中の総カ
チオン重量は 2,080 ppm、総アニオン重量は 22 ppm であった。この原
溶液 150 kg を 55℃ の温度でカチオン交換樹脂 (ローム アンド ハース ジ
15 ャパン (株) 製アンバーライト IR120-B) により脱カチオン、続いてア
ニオン交換樹脂 (ローム アンド ハース ジャパン (株) 製アンバーライト I
RA-400) により脱アニオンを行った。脱イオン後溶液の濃縮溶質中の総カ
チオン重量は 9.4 ppm、総アニオン重量は 0 ppm であった。

- (2). この脱カチオン・脱アニオンされた溶液を 500 L (リッター) の攪拌
20 機付・真空発生装置付オートクレーブに仕込み 135℃、10,670 Pa (8
0 mmHg) の条件で溶液中のエチレングリコール残重量が 20 重量% になるま
でエチレングリコールを留去した。その後、伝熱面積 0.5 m² の真空薄膜蒸発
機にて 150℃、200 Pa (1.5 mmHg) の条件でビス-β-ヒドロキシ
エチルテレフタレートの沸点より低い沸点の物質含有量が 5.0 重量% になるま
25 で濃縮してビス-β-ヒドロキシエチルテレフタレートを含む組成物 31.6 k
g を得た。このビス-β-ヒドロキシエチルテレフタレートを含む組成物 31.
6 kg を伝熱面積 0.5 m² の分子蒸留機にかけて温度 200℃、24 Pa (0.
18 mmHg) の条件で 75 分かけて分子蒸留し精製ビス-β-ヒドロキシエチ

ルテレフタレート 29.4 kg を得た。実施例 2 の操作結果を表 3 に記す。また、得られた精製ビス-β-ヒドロキシエチルテレフタレートの品質分析値を表 4 に記す。

5

表 3

分子蒸留機での処理液量 (kg)	31.6
分子蒸留機での処理時間 (min)	74.5
精製ビス-β-ヒドロキシエチルテレフタレート回収量 (kg)	29.4
精製ビス-β-ヒドロキシエチルテレフタレート回収率 (%)	98.1
オリゴマー生成量 (kg)	0.21
オリゴマー生成率 (%)	0.7

表 4

10

光学密度	0.059
酸価 (KOH mg/g)	0.4
ケン化価 (KOH mg/g)	439
融点 (°C)	112
白度	L=98.7, a=-0.7, b=1.2
総カチオン重量 (ppm)	0.76
総アニオン重量 (ppm)	0
ビス-β-ヒドロキシエチルテレフタレート (重量%)	97.93
モノ-β-ヒドロキシエチルテレフタレート (重量%)	1.33
オリゴマー (重量%)	0.74

表 4 中の光学密度とはビス-β-ヒドロキシエチルテレフタレートの品質評価法であり、着色物含量に比例する量である。10%メタノール溶液の吸光度を波長 380 μm、セル長 10 mm にて測定したものである。また、白度は測色色差計で測定し、ハンター法の L (明るさ)、a (赤色度)、b (黄色度) 値で示した。

15

(3). 次いで、得られた精製ビス-β-ヒドロキシエチルテレフタレートの常温粉末 500 g を 1,000 cc の攪拌機付ガラス製重合器に入れ、窒素ガスで十分に置換し、窒素ガス雰囲気下で 130℃ まで加温してビス-β-ヒドロキシ

- エチルテレフタレートを溶融した後、あらかじめ沸点状態のエチレングリコールに六方晶系の二酸化ゲルマニウムを完全溶解した、二酸化ゲルマニウム0.2重量%の液27.2gを重合触媒として窒素ガス雰囲気下で添加し攪拌しながら20分かけてエチレングリコールの沸点(197℃)まで昇温し、さらに、常圧、
- 5 197℃の条件で45分間加熱、攪拌を行いポリエチレンテレフタレートのオリゴマーを得た。続けて、このオリゴマーを280℃、90Pa(0.7mmHg)の条件で2時間かけて重縮合してポリエチレンテレフタレートを得た。得られたポリエチレンテレフタレートの品質分析値を表5に記す。精製ビス-β-ヒドロキシエチルテレフタレートおよびポリエチレンテレフタレートのいずれも実
- 10 用上極めて優れた品質レベルであった。

表5

極限粘度 ($[\eta]$)	0.695
ジエチレングリコール (重量%)	1.11
カルボキシル末端基 ($\mu\text{eq/g}$)	9.9
白度	$L=83.0, a=-2.2, b=-4.5$

- 15 表5中の極限粘度はオルソクロロフェノール中30℃で測定した。また、白度は測色色差計で測定し、ハンター法のL(明るさ)、a(赤色度)、b(黄色度)値で示した。

実施例3

- 実施例2で脱色処理した原溶液100kgを脱カチオンのみ行い、脱アニオン
- 20 しないで実施例2と同一の操作を行った。この時の操作結果を表6に記す。

表 6

分子蒸留機での処理液量 (k g)	2 1
分子蒸留機での処理時間 (m i n)	4 9 . 7
精製ビス-β-ヒドロキシエチルテレフタレート回収量 (k g)	1 7 . 5
精製ビス-β-ヒドロキシエチルテレフタレート回収率 (%)	8 7 . 4
オリゴマー生成量 (k g)	0 . 7 4
オリゴマー生成率 (%)	3 . 7

- 得られたビス-β-ヒドロキシエチルテレフタレートは目視で識別出来る程度
- 5 には薄黄色に着色しているが、分子蒸留中のオリゴマー生成率は3.7%であり、析出物が蒸留機の伝熱面に固着・堆積するという現象はほとんど見られなかった。この時のビス-β-ヒドロキシエチルテレフタレートの回収率は87.4%であった。

比較例 2

- 10 実施例 2 で脱色処理した原溶液 1 0 0 k g を脱カチオン、脱アニオンしないで実施例 2 と同一の操作を行った。この時の操作結果を表 7 に記す。

表 7

分子蒸留機での処理液量 (k g)	2 1
分子蒸留機での処理時間 (m i n)	4 9 . 7
精製ビス-β-ヒドロキシエチルテレフタレート回収量 (k g)	1 3 . 8
精製ビス-β-ヒドロキシエチルテレフタレート回収率 (%)	6 9 . 2
オリゴマー生成量 (k g)	1 . 8 4
オリゴマー生成率 (%)	9 . 2

15

得られたビス-β-ヒドロキシエチルテレフタレートは目視で明らかに識別出来る程に黄褐色に着色しており、分子蒸留中のオリゴマー生成率が9.2%と高く、同時に蒸留機の伝熱面に析出物が固着・堆積して安定な連続蒸留操作が困難であり、ビス-β-ヒドロキシエチルテレフタレートの回収率が69.2%に低

20 下した。

請求の範囲

1. テレフタル酸を主たるジカルボン酸成分としエチレングリコールを主たるグリコール成分とする芳香族ポリエステルを、ビス-β-ヒドロキシエチルテレフタレートおよび/またはその低縮合物と加熱して該芳香族ポリエステルを予備分解し、次いで得られた予備分解物とエチレングリコールとを反応させて予備分解物のテレフタル酸成分をビス-β-ヒドロキシエチルテレフタレートおよび/またはその低縮合物に変換せしめることを特徴とする芳香族ポリエステルからビス-β-ヒドロキシエチルテレフタレートおよび/またはその低縮合物の製造法。
- 5 2. 予備分解を、ビス-β-ヒドロキシエチルテレフタレートおよび/またはその低縮合物が溶融するように加熱して実施する請求項1に記載の方法。
3. 予備分解を、150～265℃の温度で実施する請求項1に記載の方法。
4. 予備分解を、芳香族ポリエステル1重量部に対し、ビス-β-ヒドロキシエチルテレフタレートおよび/またはその低縮合物を0.1～4.5重量部用いて
- 15 実施する請求項1に記載の方法。
5. 予備分解物とエチレングリコールとの反応を、190～265℃の温度で実施する請求項1に記載の方法。
6. 予備分解物とエチレングリコールとの反応を、予備分解物1重量部に対し、エチレングリコール0.3～10.0重量部用いて実施する請求項1に記載の方法。
- 20 7. エチレングリコール、ビス-β-ヒドロキシエチルテレフタレートおよび不純物としてのカチオンおよび/またはアニオンを含む、ビス-β-ヒドロキシエチルテレフタレートの溶液組成物を、カチオン交換体および/またはアニオン交換体と接触せしめて不純物としてのカチオンおよびアニオンを、ビス-β-ヒドロキシエチルテレフタレートに対し50ppm以下に減少せしめることを特徴とする、イオン含有量の少ないビス-β-ヒドロキシエチルテレフタレートの製造法。
- 25 8. ビス-β-ヒドロキシエチルテレフタレートの溶液組成物が不純物としての

カチオンおよび／またはアニオンを、ビス-β-ヒドロキシエチルテレフタレートに対し 3, 0 0 0 p p m以下で含有する請求項 7 に記載の方法。

9. ビス-β-ヒドロキシエチルテレフタレートの溶液組成物が含有する不純物としてのカチオンが、ビス-β-ヒドロキシエチルテレフタレートに対し 2, 5 0 0 p p m以下である請求項 7 に記載の方法。

1 0. ビス-β-ヒドロキシエチルテレフタレートの溶液組成物が含有する不純物としてのアニオンがビス-β-ヒドロキシエチルテレフタレートに対し 5 0 0 p p m以下である請求項 7 に記載の方法。

1 1. ビス-β-ヒドロキシエチルテレフタレートの溶液組成物がビス-β-ヒドロキシエチルテレフタレートを 5 ~ 8 0 重量%で含有する請求項 7 に記載の方法。

1 2. カチオン交換体が陽イオン交換樹脂である請求項 7 に記載の方法。

1 3. アニオン交換体が陰イオン交換樹脂である請求項 7 に記載の方法。

1 4. ビス-β-ヒドロキシエチルテレフタレートの溶液組成物をカチオン交換体と接触せしめた後アニオン交換体と接触せしめる請求項 7 に記載の方法。

1 5. ビス-β-ヒドロキシエチルテレフタレートの溶液組成物を、カチオン交換体および／またはアニオン交換体と 2 0 ~ 1 2 0 °C の温度で接触せしめる請求項 7 に記載の方法。

1 6. カチオンおよびアニオンの合計含有量が 5 0 p p m以下であり、かつエチレングリコールの含有量が 1 0 重量%を超えそしてビス-β-ヒドロキシエチルテレフタレートよりも低沸点の化合物をさらに含有するビス-β-ヒドロキシエチルテレフタレート含有混合物を、(1) 初期蒸発または蒸留に付してビス-β-ヒドロキシエチルテレフタレートよりも低沸点の化合物を留去せしめて粗ビス-β-ヒドロキシエチルテレフタレートを、次いで(2) 粗ビス-β-ヒドロキシエチルテレフタレートを、減圧下に蒸発または蒸留に付して、精製ビス-β-ヒドロキシエチルテレフタレートを分離せしめることを特徴とするビス-β-ヒドロキシエチルテレフタレートの精製方法。

1 7. 該初期蒸発または蒸留を 1 7 0 °C 以下の温度で実施する請求項 1 6 記載の

精製方法。

18. 該初期蒸発または蒸留を40,000Pa(300mmHg)(絶対圧)以下の減圧下で実施する請求項16記載の精製方法。

19. 該初期蒸発または蒸留により、粗ビス-β-ヒドロキシエチルテレフタレート中に含有するエチレングリコール含有量を10重量%以下とする請求項16記載の精製方法。

20. 減圧下における上記蒸発または蒸留を、130~250℃の範囲の温度で実施する請求項16記載の精製方法。

21. 減圧下における上記蒸発および蒸留を、300Pa(2.25mmHg)(絶対圧)以下の減圧下で実施する請求項16記載の精製方法。

22. カチオンおよびアニオンの合計含有量が50ppm以下である粗ビス-β-ヒドロキシエチルテレフタレートを減圧下に蒸発または蒸留に付すことを特徴とする、ビス-β-ヒドロキシエチルテレフタレートの精製方法。

23. 蒸発または蒸留を130~250℃の範囲の温度で実施する請求項22記載の精製方法。

24. 蒸発または蒸留を300Pa(2.25mmHg)(絶対圧)以下の減圧下で実施する請求項22記載の精製方法。

25. 粗ビス-β-ヒドロキシエチルテレフタレートは前記カチオンおよびアニオンの合計含有量が40ppm以下である請求項22記載の精製方法。

26. 粗ビス-β-ヒドロキシエチルテレフタレートは前記カチオンおよびアニオンの合計含有量が30ppm以下である請求項22記載の精製方法。

27. 粗ビス-β-ヒドロキシエチルテレフタレートは、ポリエチレンテレフタレートのエチレングリコール解重合により得られた生成物である請求項22記載の精製方法。

28. 粗ビス-β-ヒドロキシエチルテレフタレートは、ポリエチレンテレフタレートのエチレングリコール解重合により得られた反応混合物を脱カチオン処理および/または脱アニオン処理して得られた生成物である請求項22記載の精製方法。

29. 前記反応混合物を脱色処理する請求項7または28記載の精製方法。
30. 前記カチオンおよびアニオンの合計含有量が15ppm以下である精製ビス-β-ヒドロキシエチルテレフタレート。
31. 前記カチオンおよびアニオンの合計含有量が5ppm以下である請求項30記載の精製ビス-β-ヒドロキシエチルテレフタレート。
32. ビス-β-ヒドロキシエチルテレフタレートの含有量が97重量%以上である請求項30記載の精製ビス-β-ヒドロキシエチルテレフタレート。
33. 請求項30記載の精製ビス-β-ヒドロキシエチルテレフタレートのポリエチレンテレフタレートの製造のための使用。
- 10 34. 請求項30記載のビス-β-ヒドロキシエチルテレフタレートを重縮合触媒の存在下重合せしめることを特徴とするポリエチレンテレフタレートの製造方法。
35. 請求項30記載の精製ビス-β-ヒドロキシエチルテレフタレートおよびテレフタル酸を重縮合触媒の存在下重合せしめることを特徴とするポリエチレン
- 15 テレフタレートの製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP99/07284

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl.⁷ C07C67/54, 67/333, 69/82

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
Int.Cl.⁷ C07C67/54, 67/333, 69/82

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
CAPLUS (STN), REGISTRY (STN), WPIDS (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y A	US, 3884850, A (Fiber Industries, Inc.), 20 May, 1975 (20.05.75), Claims; column 7, line 66 to column 8, line 43; Examples I-IV & NL, 7101821, A & CA, 960399, A1	1-6 30-35, 7-29
Y A	US, 4078143, A (E. I. Du Pont de Nemours and Company), 07 March, 1978 (07.03.78), Claims; column 2 lines 35-42 (Family: none)	1-6 30-35, 7-29
X	GB, 1213881, A (Halcon International Inc.), 25 November, 1970 (25.11.70), Claims; page 1, line 83 to page 2, line 10; Examples I-XII & NL, 6802856, A & CA, 829338, A1 & FR, 1566485, A1 & DE, 1668242, A1	7-15
X Y	JP, 49-15255, B1 (Mitsubishi Kasei Kogyo K.K.), 13 April, 1974 (13.04.74), Claims; page 1, column 2, line 33 to page 2, line 5; page 2 lines 25-28; Working examples 1, 2 & DE, 2136688, A1 & FR, 2103115, A1 & GB, 1344487, A & US, 3803003, A	22-26 1-21, 27-35

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search 14 February, 2000 (14.02.00)	Date of mailing of the international search report 29 February, 2000 (29.02.00)
---	--

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP99/07284

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
	& CA, 954820, A1	
X	JP, 49-36646, A (Kanebo Ltd.),	22-27
Y	Claims; page 3, lower right column, line 8 to page 4, line 2; Working examples 1-3 (Family: none)	1-21, 28-35
Y	JP, 45-41215, B1 (Teijin Limited), 24 December, 1970 (24.12.90), Claims; Working examples 1-3 (Family: none)	1-35

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl. C 07 C 67 / 54, 67 / 333, 69 / 82

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl. C 07 C 67 / 54, 67 / 333, 69 / 82

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

CAPLUS (STN), REGISTRY (STN), WPIDS (STN)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y; A	US, 3884850, A (Fiber Industries, Inc.) 20. 5月. 1975 (20. 05. 75), claims, 第7欄第66行-第8欄第43行, EXAMPLE I-IV & NL, 710182 1, A & CA, 960399, A1	1-6:30-35 7-29
Y; A	US, 4078143, A (E. I. Du Pont de Nemours and Company) 7. 3月. 1978 (07. 03. 78), claims, 第2欄第35-42行 (ファミリーなし)	1-6:30-35 7-29
X	GB, 1213881, A (HALCON INTERNATIONAL INC.) 25. 11月. 1970 (25. 11. 7 0), claims, 第1頁第83行-第2頁第10行, EXAMPLE I-XII & NL, 68 02856, A & CA, 829338, A1 & FR, 1566485, A1 & DE, 1668242, A1	7-15

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献
「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

14. 02. 00

国際調査報告の発送日

29.02.00

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

唐木 以知良

印

4 H

8018

電話番号 03-3581-1101 内線 3443

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X; Y	JP, 49-15255, B1 (三菱化成工業株式会社) 13. 4月. 1974 (13. 04. 74), 特許請求の範囲, 第1頁第2欄第33行-第2頁第5行, 第2頁第25-28行, 実施例1, 2 & DE, 2136688, A1 & FR, 2103115, A1 & GB, 134448 7, A & US, 3803003, A & CA, 954820, A1	22-26; 1-21, 27-35
X; Y	JP, 49-36646, A (鐘紡株式会社) 5. 4月. 1974 (05. 04. 74), 特許請求の 範囲, 第3頁右下欄第8行-第4頁第2行, 実施例1-3 (ファミリーなし)	22-27; 1-21, 28-35
Y	JP, 45-41215, B1 (帝人株式会社) 24. 12月. 1970 (24. 12. 70), 特許請求 の範囲, 実施例1-3 (ファミリーなし)	1-35